

Abstract

This work describes the synthesis of crosslinkable dithienylethenes (DTEs) and their implementation in organic memory devices (OMEMs). DTEs are the most promising class of photochromic materials with very high thermal and photo stability, which can be switched between a ring-open and -closed isomer by irradiation with light of different wavelengths. The two isomers have different physical properties, which can be utilized to store information in OMEMs. The synthesized DTEs contain oxetane side groups that are susceptible to a cationic ring-opening polymerization, which renders the materials solvent-resistant. All synthesized DTEs form thin, solvent-resistant films with excellent photochromic conversion in the solid state, which enables their implementation into the multi-layer device stack of an OMEM.

In the first part of this thesis, an optimized synthesis of a previously reported crosslinkable DTE (**XDTE**) is presented, which also increases the purity of the final product from 96% to 99%. Next, a standard irradiation protocol is established, which allows the reproducible preparation of the closed form of **XDTE** (**XDTEc**) in a much higher purity (99%) than it has been possible before. Using these improved **XDTEc** samples for the fabrication of OMEMs improves their ON/OFF-ratio (*OOR*), which is the current modulation through the device, from 3,000 to a record of 12,000. The optimized irradiation protocol was also successfully applied for all further materials within this thesis. Furthermore, the main side-product (**SP**), which forms under UV-light irradiation of **XDTE**, was isolated in pure form and characterized. It was revealed that **SP** acts as a deep hole trap for **XDTEo** and thus improves the ON/OFF-ratio of the devices.

The second part describes the synthesis and characterization of **MXDTE**, which is structurally very similar to **XDTE**, albeit it possesses a lower conversion ratio and a higher photo stability.

The third part describes the synthesis of **XTPA**, which is a DTE with triphenylamino side groups that improve the hole mobility of the material. **XTPA** forms solvent resistant films after spincoating and shows an excellent solid state conversion of 91%, which outperforms a very similar, literature-known material by 14%.

In the fourth part of this thesis, a simple and general approach to crosslinkable DTEs is described for the first time. The very efficient nature of this divergent synthesis allowed the preparation of 11 crosslinkable materials in only 17 synthetic steps. All new materials possess state-of-the-art solid-state photochromism and show no significant

differences in their optoelectronic properties compared to their non-crosslinkable pendants. Furthermore, a modified crosslinking procedure was developed, which allows the crosslinking of previously uncrosslinkable DTEs.

The last part deals with the incorporation of some of the new crosslinkable DTEs into the stack of an organic memory. Single-layer devices with **XTPA** between ITO and Mg electrodes show *OORs* of up to 200, which are—to the best of my knowledge—the highest reported values for this kind of devices. An additional layer of **superyellow** (a polymer) increases the *OOR* even further to 1400.

Light-emitting OMEMs with **XDTE**, **X2** and **MXDTE** were fabricated and compared. The current density and brightness of **XDTE** and **X2** devices was very similar. **X2** showed a slightly higher ON- and lower OFF current, which results in a higher *OOR*. The **MXDTE** device behaved differently from the others. Its ON current was about one order of magnitude lower and showed a less pronounced and higher turn-on-voltage. This was attributed to the lower conversion ratio of **MXDTE**. Also, its OFF current was slightly higher, which resulted in a lower *OOR* of about one order of magnitude.

Kurzfassung

Diese Arbeit beschreibt die Synthese von vernetzbaren Dithienylethenen (DTEs) und deren Anwendung in organischen Speicherbauteilen (OMEMs). DTEs sind die aussichtsreichste Klasse photochromer Materialien mit einer sehr hohen thermischen und Fotostabilität, welche durch Licht verschiedener Wellenlängen zwischen einer ringoffenen und –geschlossenen Form hin- und hergeschaltet werden können. Diese beiden Formen haben unterschiedliche, physikalische Eigenschaften, was für die Speicherung von Informationen in OMEMs ausgenutzt werden kann. Die synthetisierten DTEs enthalten Oxetanseitenketten, welche für eine kationische Ringöffnungspolymerisation empfänglich sind, wodurch die Materialien unlöslich werden. Alle synthetisierten DTEs bilden dünne, unlösliche Filme mit exzellenter photochromer Reaktion in der festen Phase, welches ihre Anwendung in mehrschichtigen OMEMs ermöglicht.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die optimierte Synthese eines bereits bekannten DTEs (**XDTE**) beschrieben, wobei auch dessen Reinheit von 96% auf 99% erhöht werden konnte. Des Weiteren wurde ein Standardbelichtungsprotokoll entwickelt, welches die reproduzierbare Herstellung der geschlossenen Form des **XDTEs** (**XDTEc**) mit einer viel höheren Reinheit (99%) als bisher möglich war, ermöglicht. Die Benutzung dieses reineren Materials für die Herstellung von OMEMs erhöht das „AN/AUS-Verhältnis“ d.h., die Regulierung des durch das Bauteil fließenden Stromes, von 3.000 zu einem Rekordwert von 12.000. Das optimierte Belichtungsprotokoll konnte auch erfolgreich für alle anderen Materialien in dieser Arbeit verwendet werden. Weiterhin war es möglich das dominierende Nebenprodukt, welches sich unter UV Belichtung von **XDTE** unter Sauerstoffausschluss bildet, in Reinform zu isolieren und zu charakterisieren.

Der zweite Teil beschreibt die Synthese und Charakterisierung von **MXDTE**, welches dem **XDTE** strukturell ähnlich ist, jedoch ein geringeres Schaltvermögen und eine höhere Fotostabilität besitzt.

Der dritte Teil dieser Arbeit beschreibt die Synthese von **XTPA**, das ein DTE mit Triphenylamino Seitengruppen ist, welche die Lochmobilität des Materials erhöhen. **XTPA** bildet lösungsmittelresistente Filme nach dem „spincoating“ und lässt sich im Film zu 91% in die geschlossene Form umwandeln, was um 14% besser ist als ein vergleichbares, literaturbekanntes Derivat.

Im vierten Teil der Arbeit wird zum ersten Mal ein einfacher, divergenter Syntheseweg für die Herstellung von vernetzbaren DTEs beschrieben. Aufgrund dieser sehr effizienten Synthesestrategie konnten 11 Materialien mit nur 17 Syntheseschritten hergestellt werden. Alle neuen Materialien zeigen, im direkten Vergleich mit ihren nicht- vernetzbaren Pendants, exzellenten Photochromismus im Film, und kaum Unterschiede in ihren elektronischen und optischen Eigenschaften. Weiterhin wurde eine modifizierte

Vernetzungsprozedur entwickelt, welche die Vernetzung von bis dato unnetzbaaren DTEs ermöglicht.

Im letzten Teil der Arbeit werden die neu synthetisierten DTEs benutzt, um organische Speicherbauteile zu fertigen. Nach meinem besten Wissen, zeigen simple Einschichtbauteile mit **XTPA** zwischen ITO und Mg Elektroden das höchste, je gemessene AN/AUS-Verhältnis (bis zu 200) für diese Art von Speicherbauteilen. Eine zusätzliche Schicht Superyellow (ein Polymer) vergrößert das AN/AUS-Verhältnis der Bauteile noch weiter auf bis zu 1400.

Weiterhin wurden lichtemittierende Speicherbauteile mit **XDTE**, **X2** und **MXDTE** hergestellt und miteinander verglichen. Die Stromdichten und Helligkeiten der **XDTE** und **X2** Bauteile waren sehr ähnlich. **X2** zeigte einen etwas höheren AN- und niedrigeren AUS- Strom, was ein höheres AN/AUS- Verhältnis zur Folge hat. Das **MXDTE** Bauteil verhielt sich anders als die beiden anderen. Sein AN- Strom war etwa eine Größenordnung kleiner und zeigte eine weniger ausgeprägte und höhere „turn-on-voltage“. Dies wurde dem geringeren Umwandlungsverhältnis des **MXDTEs** zugeschrieben. Außerdem war auch der AUS- Strom ein wenig höher, was insgesamt zu einem kleineren AN/AUS- Verhältnis von einer Größenordnung führte.